# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06-290983

(43) Date of publication of application: 18.10.1994

CO4B 35/46 H01G 4/06 (51) Int.CI. C23C 14/34 C23C 14/08 H01L 21/285 H01G 4/10

H01L 41/08 H01L 21/64

// HO1L 27/108

(21) Application number: 05-079721

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing: 06.04.1993

(72) Inventor: JINNO ISAKU

HAYASHI SHIGENORI

HIRAO TAKASHI

(54) THIN DIELECTRIC FILM AND MANUFACTURE THEREOF

## (57) Abstract:

PURPOSE: To realize a thin dielectric film damaging no electrical characteristic such as ferroelectricity, pyroelectricity, piezoelectricity, etc., by forming a perovskite type thin dielectric film containing no Zr and a perovskite type thin dielectric film containing Zr in laminated structure.

CONSTITUTION: Pb, La and Ti targets 8, 9 and 11 are irradiated with argon ion beams respectively, and a PLT layer 2 in film thickness of 50Å or less having the composition of (Pb1-xLax)Ti1-x/403  $(0 \le x \le 1)$  is formed onto a substrate 1. Pb, Zr and Ti targets 8, 10 and 11 are sputtered by ion beams, and a PLZT thin-film 3 in film thickness of approximately 700Å having the composition of (Pb1-xLax) (ZryTi1-y)1-x/4/03 (0 $\leq$ x $\leq$ 1, 0 < y < 1) is formed onto the PLT thin-film 2. Accordingly, the PLZT thin-film can be manufactured stably without damaging electrical characteristics such as ferroelectricity, pyroelectricity, piezoelectricity, etc.

### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平6-290983

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

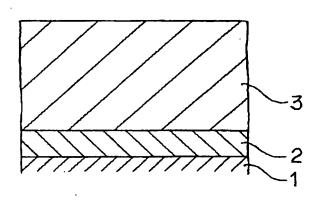
(51)Int.Cl. <sup>6</sup> H 0 1 G 4/06 C 0 4 B 35/46		庁内整理番号 93755E	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08		9271-4K 9274-4M 7210-4M 審査請求	H01L 未請求 請求項	41/08 Z 27/10 325 J (の数5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平5-79721		(71)出願人	00005821 松下電器産業株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)4月	6 B	(72)発明者	大阪府門真市大字門真1006番地 神野 伊策 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
			(72)発明者	林 重徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
			(72)発明者	平尾 孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
			(74)代理人	

### (54)【発明の名称】 誘電体薄膜及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 強誘電性、焦電性、圧電性等の電気的特性を 損なうことなく(Pb1-xLax)(ZryTi1-y) 1-x/4 O3 ( $0 \le x < 1$ 、0 < y < 1) 薄膜を作製する。

【構成】 まず、Pb、La及びTiターゲット8、9及び11にそれぞれアルゴンイオンビームを照射し、(Pb1-x Lax) Ti1-x/4 O3 (x=0.15)の組成を有する膜厚約30オングストロームのPLT層2を基板1上に形成する。次いで、Pb、Zr及びTiターゲット8、10及び11によるイオンビームスパッタリングを行い、PLT薄膜2の上に(Pb1-x Lax)(Zry Ti1-y)1-x/4 O3 (x=0、y=0.50)の組成を有する膜厚約700オングストロームのPLZT薄膜3を形成する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2rを含まないペロブスカイト型誘電体 薄膜と、Zrを含むペロプスカイト型誘電体薄膜との積 層構造を有する誘電体薄膜。

1

【請求項2】 基板上に第1層として2rを含まないペ ロブスカイト型誘電体薄膜を形成し、前記第1層の上に Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜を形成する誘電 体薄膜の製造方法。

【請求項3】 荷電粒子もしくは中性粒子ビームをター ゲットに照射することにより基板上に誘電体薄膜を形成 する請求項2に記載の誘電体薄膜の製造方法。

【請求項4】 Zrを含まないペロブスカイト型誘電体 薄膜の膜厚が50オングストローム以下である請求項1 に記載の誘電体薄膜又は請求項2に記載の誘電体薄膜の 製造方法。

【請求項5】 2rを含まないペロブスカイト型誘電体 薄膜が (Pb1-x Lax ) Ti1-x/4 O3 (0≤x< 1) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜で あり、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜が(Pb 1-x Lax) (Zry Ti1-y) 1-x/4 O3 ( $0 \le x <$ 1、0<y<1)の組成で構成されるペロブスカイト型 誘電体薄膜である請求項1に記載の誘電体薄膜又は請求 項2に記載の誘電体薄膜の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、誘電体薄膜及びその製 造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年注目されている薄膜材料として、一 般式ABO3 で構成されるペロブスカイト型構造を有す 30 成されているトランジスタ部や配線に用いるAlの熱拡 る誘電体材料がある。このうち、AサイトがPb、B a、Sr又はLaのうち少なくとも1種類、Bサイトが Ti及びZrのうち少なくとも1種類の元素を含むAB O3 としては、(Pb1-x Lax) (Zry Ti1-y) 1-x/4 O3 系、BaTiO3 系に代表される強誘電体材 料がある。そして、これらが優れた強誘電性、圧電性、 焦電性、電気光学特性等を示すことから、これらの特性 を利用したセンサやフィルタなどの種々の機能デバイス が検討されている。特に、半導体ICの分野において は、新しいデバイス、DRAM(ダイナミックランダム アクセスメモリ) 及び不揮発性メモリへの応用が期待さ れている。

【0003】DRAMをはじめとする半導体を用いたメ モリに関する研究開発は近年盛んに行われており、その 高密度化の要となる技術として、微細加工技術と共にキ ャパシタの構成材料となる高誘電率誘電体薄膜の開発が 挙げられている。

【0004】高誘電率材料としてはSrTiO3 などが 知られているが、特に鉛系の強誘電体であるPb(Zr x Til-x ) O3 & (Pbl-x Lax ) (Zry Ti

1-y ) 1-x/4 O3 (0≦x<1、0<y<1)(以下、 これらを「PL2T」という)は誘電率が1000以上 でかつその優れた強誘電性からDRAMだけでなく不揮 発性メモリへの応用も考えられている。これらの誘電体 は結晶方向によってその電気的特性が異なるため、それ ぞれの応用を考慮した結晶軸の揃った配向膜とするのが 望ましい。また、センサなどへの応用においては、その 優れた焦電性、圧電性を利用した赤外線センサ、ガスセ ンサ、圧力センサなどを配向した薄膜を用いることによ り、高感度化、高集積化を実現する試みがなされてい

【0005】以上のような理由から、PLZTの薄膜化 は現在精力的に行われており、rfスパッタリング法、 イオンビームスパッタリング法、ゾル・ゲル法、CVD 法及びレーザアブレーション法などの方法を用いて、薄 膜作製に関する研究が行われている。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、PLZTは多 元素からなる複合酸化物であるため、上記のような様々 20 な製造方法を用いても、それぞれの元素の物性の違い、 特にZrとPbとの親和力の悪さやPbの蒸気圧の高さ などから理想的な組成を有するPLZT薄膜を再現性よ く形成することは困難であった。

【0007】また、従来の方法でペロプスカイト型PL ZT薄膜を形成するには、基板温度を600℃近くまで 上げるか、もしくはそれ以下の基板温度で薄膜を形成し た後に800℃近い温度で熱処理する必要があった。し かし、半導体を用いたメモリなどへの応用を考えた場 合、500℃以上の高温にすると、基板の半導体中に形 散による性能の低下を招くため、低い基板温度でPLZ T薄膜を形成することが望まれていた。

【0008】本発明は、前記従来技術の課題を解決する ため、PLZT薄膜の強誘電性、焦電性、圧電性等の電 気特性を損なうことのない誘電体薄膜の構造及びその製 造方法を提供することを目的とする。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するた め、本発明に係る誘電体薄膜は、2ェを含まないペロブ 40 スカイト型誘電体薄膜と、2rを含むペロプスカイト型 誘電体薄膜との積層構造を有するという構成を備えたも のである。

【0010】前記本発明の構成においては、2rを含ま ないペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングス トローム以下であるのが好ましい。また、前記本発明の 構成においては、Zrを含まないペロブスカイト型誘電 体薄膜が (Pb1-x Lax ) Ti1-x/4 O3 (0≦x< 1) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜で あり、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜が(Pb 50 1-x Lax ) (Zry Ti1-y ) 1-x/4 O3 (0≤x<

20

1、0 < y < 1) の組成で構成されるペロプスカイト型 誘電体薄膜であるのが好ましい。

【0011】本発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基 板上に第1層として2 r を含まないペロブスカイト型誘 電体薄膜を形成し、前記第1層の上に2rを含むペロブ スカイト型誘電体薄膜を形成することを特徴とする。

【0012】前記本発明方法の構成においては、荷電粒 子もしくは中性粒子ピームをターゲットに照射すること により基板上に誘電体薄膜を形成するのが好ましい。ま た、前記本発明方法の構成においては、2rを含まない 10 ペロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストロ ーム以下であるのが好ましい。

【0013】また、前記本発明方法の構成においては、 Zrを含まないペロプスカイト型誘電体薄膜が(Pb 1-x Lax ) Ti1-x/4 O3 (0≤x<1)の組成で構 成されるペロブスカイト型誘電体薄膜であり、Zrを含 むペロブスカイト型誘電体薄膜が(Pb1-x Lax)  $(Z ry T i 1-y) 1-x/4 O3 (0 \le x < 1, 0 < y <$ 1) の組成で構成されるペロブスカイト型誘電体薄膜で あるのが好ましい。

#### [0014]

【作用】前記本発明の構成によれば、Zrを含まないペ ロブスカイト型誘電体薄膜である(Pb1-x Lax) T i 1-x/4 O3 (0≤x<1)と2rを含むペロブスカイ ト型誘電体薄膜である (Pb1-x Lax ) (Zry Ti 1-y ) 1-x/4 O3 (0≤x<1、0<y<1) の結晶構 造がほぼ同じであるために、(Pb1-x Lax) Ti 1-x/4 O3 (0≦x<1) 薄膜に引きずられる形で(P  $b_{1-x} La_{x}$ ) (Zry Ti<sub>1-y</sub>) 1-x/4 O<sub>3</sub> (0  $\leq x$ <1、0<y<1) 薄膜を容易に結晶成長させることが 30 でき、その結果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特 性を損なうことなく、500℃以下の基板温度で(Pb 1-x Lax) (Zry Ti1-y) 1-x/4 O3 ( $0 \le x <$ 1、0<y<1) 薄膜を安定に作製することができる。 【0015】前記本発明の構成において、Zェを含まな いペロプスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングスト ローム以下であるという好ましい構成によれば、Zェを 含むペロプスカイト型誘電体薄膜である(Pb1-x La (x) (Zry Ti1-y) 1-x/4 O3 (0 $\le$ x<1, 0< y<1) の電気的特性に影響を及ぼすことがない。

【0016】また、前記本発明方法の構成によれば、本 発明に係る誘電体薄膜を、効率よく合理的に作製するこ とができる。また、前記本発明方法の構成において、荷 電粒子もしくは中性粒子ビームをターゲットに照射する ことにより基板上に誘電体薄膜を形成するという好まし い構成によれば、1keV程度の運動エネルギーを有す る荷電粒子もしくは中性粒子ビームによって1×10<sup>-4</sup> Torr程度の真空中でターゲットをスパッタリングす ることにより、基板に飛来するスパッタ粒子の運動エネ ルギーを比較的高くすることができるので、さらに低い 50

基板温度で高品質の (Pbi-x Lax ) (Zry Ti 1-y ) 1-x/4 O3 (0≤x<1、0<y<1) 薄膜を形 成することができる。

#### [0017]

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的 に説明する。図1に、本発明に係る誘電体薄膜の一実施 例を示す。

【0018】本誘電体薄膜を成長させる基板1として は、配向した結晶性薄膜を得ることができる点で、誘電 体薄膜とエピタキシャル関係にあるものを用いるのが好 ましい。具体的には、酸化マグネシウム、サファイア (α-Al2 O3)、チタン酸ストロンチウム等の単結 晶の基板や、半導体などの表面に白金などの電極を配向 させて蒸着したものを用いた。基板1の上には、Pb系 強誘電体の中でPb (Zrx Ti1-x) O3 や (Pb 1-x Lax ) (Zry Ti1-y ) 1-x/4 O3 (0≤x< 1、0<y<1) (以下、これらを「PLZT」とい う) ほど高い誘電率ではないが、Zrを含まず比較的安 定に形成できる (Pb1-x Lax ) Ti1-x/4 O3 (0 ≦x<1) (以下、これらを「PLT」という) 薄膜2 を形成し、該PLT薄膜2の上には2rを含有したPL 2 T薄膜3を形成した。この場合、 P L T薄膜2の膜厚 としては、PLZT薄膜3の電気的特性に影響を及ぼさ ない点で、50オングストローム以下であるのが好まし

【0019】このように基板1とPLZT薄膜3との間 にPLT薄膜2が介在する構造としたことにより、PL ZとPLZTの結晶系がほぼ同じペロプスカイト構造を しているために、PLT薄膜2に引きずられる形でPL 2 T薄膜3を容易に結晶成長させることができ、その結 果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特性を損なうこ となく、500℃以下の基板温度でPLZT薄膜3を安 定に作製することが可能となった。

【0020】一方、以上のような構造を採らず、基板1 の上に直接PLZT薄膜3を形成する場合には、Pbと Zrとの親和力の悪さなどから基板温度を650℃以上 の髙温にしなければならず、また、ペロブスカイト構造 のPLZT薄膜を再現性よく形成することは困難であっ

【0021】図2に、本実施例で用いた薄膜形成装置の 概略図を示す。本形成装置は、その主たる堆積機構とし て、イオン源4、5、6及び7による最大4元のイオン ビームスパッタ機構を備えており、それに対応してター ゲット8、9、10及び11が設置されている。そし て、イオンビーム電流の制御及びシャッタリングによっ て、誘電体薄膜の組成及び構造を制御できるようにされ ている。ペロプスカイト構造の結晶性薄膜を成長させる 基板1としては、前記した理由から、酸化マグネシウ ム、サファイア (α-Al2 O3)、チタン酸ストロン チウム等の単結晶の基板やシリコン単結晶基板の上部に

40

白金を配向させて蒸着したものなどを用いる。尚、ター ゲットを照射する粒子としてイオンを一旦中性化したも のを用いれば、金属以外のターゲットを使用する場合に 有効である。

【0022】次に、図2に示す薄膜形成装置を用いて、 誘電体薄膜を作製する場合について説明する。 基板1と してMgO(100)単結晶基板及び単結晶Si上部に Pt (111) を蒸着したものを用い、ターゲット8、 9、10及び11としてそれぞれPb、La、2r及び Tiの金属ターゲットを用いた。そして、イオン源4、 5、6及び7からアルゴンイオンビームを照射し、各夕 ーゲットを構成する元素を独立に蒸発させて基板1上に スパッタリング蒸着を行った。ここで、基板1の表面温 度は450℃に保持した。また、形成槽内には、オゾ ン、酸化窒素などの酸化性ガスを減圧下(トータルガス 圧で1×10<sup>-5</sup>~1×10<sup>-4</sup>Torr) で流し、形成す る誘電体薄膜が十分酸化されるようにした。尚、基板表 面にイオンビーム照射あるいは紫外線照射を行えば、基 板温度をさらに下げることができる。

【0023】まず、第1層を形成するために、Pb、L a及びTiターゲット8、9及び11にそれぞれ1ke V程度のアルゴンイオンビームを照射し、(Pb1-x L ax) T i 1-x/4 O3 (x=0.15) の組成を有する 膜厚約30オングストロームのPLT層2を形成した。 次いで、第2層を形成するために、Pb、Zr及びTi ターゲット8、10及び11によるイオンビームスパッ タリングを行い、PLT薄膜2の上に(Pb1-x L ax) (Zry Ti1-y) 1-x/4 O3 (x=0, y= 0.50)の組成を有する膜厚約700オングストロー ムのPLZT薄膜3を形成した。

【0024】図3に、MgO(100)単結晶基板上に 形成した誘電体薄膜のX線回折強度を示す。図3に示す ように、(011)に配向したPL2T薄膜の形成を確 認することができた。

【0025】図4に、単結晶Si上部にPt (111) を蒸着した基板上に形成した誘電体薄膜のX線回折強度 を示す。図4に示すように、主に(111)に配向した PLZT薄膜の形成を確認することができた。

【0026】図5に、MgO(100)単結晶基板上に 形成した誘電体薄膜の分極反転特性を示す。良好な強誘 電特性を示しており、このときの比誘電率は800以上 の値を示した。尚、単結晶Si上部にPt(111)を 蒸着した基板上に形成した誘電体薄膜についても、同様 の電気特性を示すことが確認された。

【0027】図1に示す構造の誘電体薄膜を応用したも のとして、上記製造方法によってメモリ素子を作製し た。誘電体薄膜を上記のように構成したことにより、安 定したPLZT薄膜からなるキャパシタ部を得ることが でき、また、多元イオンビームスパッタリング法によっ て低基板温度によるメモリ素子の作製が可能となったこ

とから、基板中に形成されるトランジスタ部や配線に用 いられるAlの熱拡散による性能の低下を防止すること ができた。また、誘電体薄膜の膜厚を1500オングス トローム以下としても、絶縁破壊やピンホールなどによ る電流リークのない良好な電気特性を示した。このた め、小さな面積でもメモリとしての動作に充分な蓄積電 荷を確保することができ、その結果、メモリ案子の集積 度を大幅に向上させることができた。

#### [0028]

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る誘電 体薄膜の構成によれば、乙ェを含まないペロブスカイト 型誘電体薄膜である (Pb1-x Lax) Ti1-x/4 O3 (0≤x<1) と2rを含むペロブスカイト型誘電体薄 膜である (Pb1-x Lax) (Zry Ti1-y)1-x/4 O3 (0≤x<1、0<y<1) の結晶構造がほぼ同じ であるために、 (Pb1-x Lax) Ti1-x/4 O3 (0 **≦x<1)薄膜に引きずられる形で(Pb1-x Lax)** (Z ry T i 1-y ) 1-x/4 O3 ( $0 \le x < 1$ , 0 < y <1) 薄膜を容易に結晶成長させることができ、その結 果、強誘電性、焦電性、圧電性等の電気特性を損なうこ となく、500℃以下の基板温度で(Pbi-x Lax)  $(Zry Ti1-y)1-x/4 O3 (0 \le x < 1, 0 < y <$ 1) 薄膜を安定に作製することができる。

【0029】本発明の構成において、2rを含まないペ ロブスカイト型誘電体薄膜の膜厚が50オングストロー ム以下であるという好ましい構成によれば、Zェを含む ペロブスカイト型誘電体薄膜である(Pbi-x Lax) 1) の電気的特性に影響を及ぼすことがない。

【0030】また、本発明に係る誘電体薄膜の製造方法 によれば、本発明に係る誘電体薄膜を、効率よく合理的 に作製することができる。また、本発明方法の構成にお いて、荷電粒子もしくは中性粒子ビームをターゲットに 照射することにより基板上に誘電体薄膜を形成するとい う好ましい構成によれば、1×10-4Torr程度の真 空中で1keV程度の運動エネルギーを有する荷電粒子 もしくは中性粒子ピームによってターゲットをスパッタ リングすることにより、基板に飛来するスパッタ粒子の 運動エネルギーを比較的高くすることができるので、さ らに低い基板温度で高品質の(Pbi-x Lax)(Zr y Ti1-y)1-x/4 O3 (0≤x<1、0<y<1)薄 膜を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る誘電体薄膜の構造の一実施例を示 す断面図である。

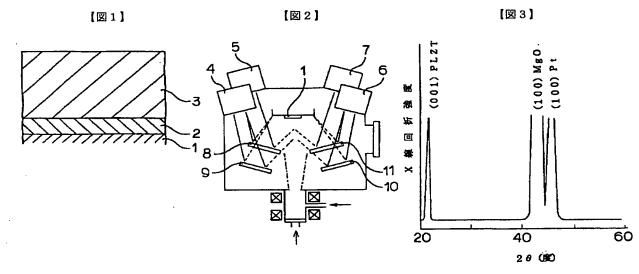
【図2】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法に用 いた薄膜形成装置の概略図である。

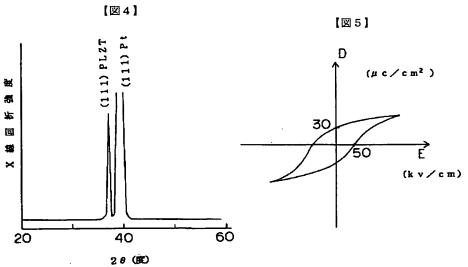
【図3】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法によ りMgO(100)単結晶基板上に形成された誘電体薄 50 膜のX線回折強度を示す図である。

【図4】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法により単結晶Si上部にPt(111)を蒸着した基板上に形成された誘電体薄膜のX線回折強度を示す図である。 【図5】本発明の一実施例の誘電体薄膜の製造方法により形成された誘電体薄膜の分極反転特性を示す図である。

### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 PLT薄膜
- 3 PLZT薄膜
- 4、5、6、7 イオン源
- 8、9、10、11 ターゲット





## フロントページの続き

技術表示箇所	FI	庁内整理番号	識別記号	(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	e.
			C. Td C.Cred	(51) 1111. 01.	٠,
		9046-4K	N	C 2 3 C 14/34	
		9375-5E		H 0 1 G 4/10	
		7376-4M	S	HO1L 21/285	
		7630—4M		21/64	
				41/08	

// HOLL 27/108